

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 g, 22/02

C 07 f, 7/10

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

39 b5, 22/02

12 o, 26/03

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 155 258

⑫

Aktenzeichen: P 21 55 258.9

⑬

Anmeldetag: 6. November 1971

⑭

Offenlegungstag: 10. Mai 1973

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: —

⑰

Land: —

⑱

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung:

Silylsubstituierte Harnstoffderivate und ein Verfahren zu ihrer Herstellung

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉓

Als Erfinder benannt:

Wagner, Kuno, Dr., 5090 Leverkusen;
Oertel, Günter, Dr.; Göllitz, Hans Dietrich, Dr.; 5000 Köln;
Quiring, Bernd, Dr., 5090 Leverkusen

DT 2155258

BEST AVAILABLE COPY

~~FARBENFABRIKEN~~ BAYER AG

GM/Bn

LEVERKUSEN - Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen

5. Nov. 1971

Silylsubstituierte Harnstoffderivate und ein
Verfahren zu ihrer Herstellung

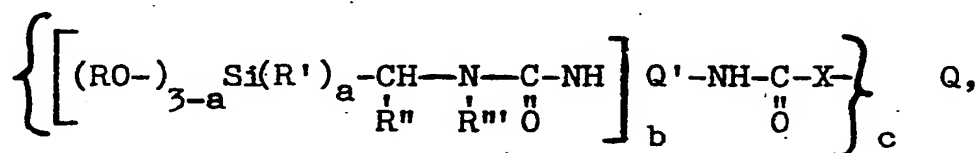
Silylsubstituierte Harnstoffderivate sind aus der deutschen Offenlegungsschrift 1 812 562 bekannt geworden. Sie werden durch Umsetzung von Aminoalkylsilanderivaten mit Isocyanatgruppen aufweisenden Polyäthern hergestellt. Die dabei erhaltenen Stoffe eignen sich als Haftvermittler, ferner als grenzflächenaktive Agentien und als Vorprodukte zur Herstellung von Organopolysiloxanen. Ein wesentliches Merkmal dieser silylsubstituierten Harnstoff-Derivate ist ihr Aufbau aus Polyäthern, die lediglich eine Urethangruppe bezogen auf jede Hydroxygruppe des Polyäthers aufweisen, d.h. eine extrem geringe Urethangruppenkonzentration enthalten und als Harnstoffgruppen lediglich silylsubstituierte Harnstoffendgruppen besitzen. Diese Produkte eignen sich jedoch nicht zur Herstellung von kaltvernetzbaaren hochwertigen Filmen, lichtechten Lacken, Fasern, Beschichtungen und Flächengebilden hoher Zähigkeit, Festigkeit, hoher Härte, Abriebfestigkeit, Reißfestigkeit und hoher Elastizität. Sie besitzen zwar gegenüber Feuchtigkeit eine hohe Reaktivität, sind jedoch nicht lagerbeständig und infolge ihrer schlechten mechanischen Eigenschaften für einen praktischen Einsatz ungeeignet. Aminomethylalkoxysilan-Derivate enthaltende polymere Verbindungen mit hoher Lagerstabilität bei gleichzeitig hoher Reaktivität bei ihrer Applikation sowie hohem Wertenniveau der Endprodukte

sind indessen bisher nicht bekannt geworden.

Solche technisch vorteilhaften Produkte werden mit der vorliegenden Erfindung zur Verfügung gestellt.

Überraschend wurde gefunden, daß man die hohe Reaktivität α -Aminomethyl-alkoxy-silan-Derivate enthaltender Polyadditionsverbindungen auch sehr hohen Molekulargewichts in vielfältiger Form in technisch verwertbarer Weise gezielt steuern kann, d.h. je nach gewünschtem Applikationsgebiet der Verfahrensprodukte die Reaktivität bei gleichzeitig hoher Lagerbeständigkeit steigern oder mäßigen kann und ferner das Eigenschaftsniveau vernetzter Endprodukte gegenüber dem bisherigen Stand der Technik außerordentlich erhöhen kann. Trotz extrem hoher Reaktivitäten der Verfahrensprodukte gegenüber Feuchtigkeit kann dabei ein störungsfreier Aufbau der Polyadditionsprodukte durchgeführt werden. In besonders bevorzugter Form gelingt dies durch die Synthese von solchen Polyadditionsprodukten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen und Molekularassoziation ausgeprägte Assoziationstendenz zeigen und ferner durch Anwendung bisher unbekannter, spezifisch stabilisierender Stoffe bei der Synthese.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind silylsubstituierte Harnstoffderivate der Formel



worin

R ein C_1 - C_{18} -Alkyl- oder C_4 - C_{14} -Cycloalkylrest oder ein Phenylrest,

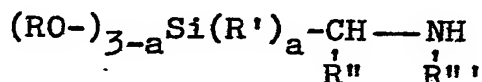
R' ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter C_1 - C_{10} -Alkyl-, C_4 - C_{10} -Cycloalkyl- oder C_6 - C_{10} -Arylrest,

R'' ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Phenylrest,

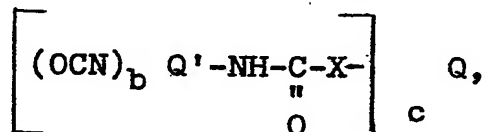
R''' ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter C_1 - C_{18} -Alkyl-, C_4 - C_{14} -Cycloalkyl- oder C_6 - C_{14} -Arylrest,

- Q' ein (b + 1)-wertiger Alkylrest mit 4 bis 36 Kohlenstoffatomen, ein (b + 1)-wertiger C₄-C₁₄-Cycloalkyl-, C₇-C₄₆-Arylalkyl-, C₆-C₁₄-Aryl- oder C₇-C₄₆-Alkylarylrest,
- Q ein c-wertiger, durch Entzug von c-Wasserstoffatomen abgeleiteter Rest einer Ester-, Amid-, Urethan-, Thioäther-, Acetal-, Harnstoff-, Hydrazodicarbonamid-, Hydrazid- und/oder Carbonatgruppen und gegebenenfalls zusätzlich Äthergruppen aufweisenden Verbindung vom Molekulargewicht 200 bis 150 000, vorzugsweise 4000 bis 80 000,
- a = 0, 1, 2,
- b = 1 bis 7, vorzugsweise 1 und 2,
- c = 1 bis 8, bevorzugt 2 und 3.
- X = O, S, NH, N-Y-(Y=C₁-C₈-Alkylreste)

Vorliegende Erfindung betrifft darüberhinaus auch ein Verfahren zur Herstellung von silylsubstituierten Harnstoffderivaten, welches darin besteht, daß man ein Aminoalkylsilanderivat der Formel

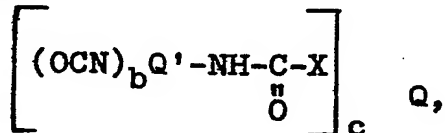


mit einer Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindung der Formel

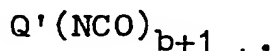


gegebenenfalls in verkappter Form, bei einer Temperatur zwischen -20 und 150°C, vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels, umgesetzt.

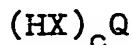
Ausgangsmaterialien für die Herstellung der erfindungsgemäßen Stoffe sind Isocyanatgruppen aufweisende Verbindungen der allgemeinen Formel



in der Q, Q', X, b und c die bereits angegebene Bedeutung besitzen. Diese Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen werden wiederum erhalten durch Reaktion von Polyisocyanaten der allgemeinen Formel

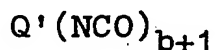


in der Q' und b die bereits angegebene Bedeutung besitzen, mit Verbindungen der allgemeinen Formel



in der Q, X und c die bereits angegebene Bedeutung besitzen, wobei die Umsetzung in an sich bekannter Weise stattfindet.

Als Beispiele für Polyisocyanate der allgemeinen Formel



kommen die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und aromatischen Polyisocyanate in Betracht, beispielsweise 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, m-Xylylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat, Polyphenylpolymethylen-polyisocyanate wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung erhalten werden, Carbodiimidisocyanat-Addukte aufweisende Polyisocyanate, wie sie gemäß der deutschen Patentschrift 1 092 007 erhalten werden, Diisocyanate, wie sie in der amerikanischen Patentschrift 3 492 330 beschrieben werden, Allophanatgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie gemäß der britischen Patentschrift

994 890, der belgischen Patentschrift 761 626 und der veröffentlichten holländischen Patentanmeldung 7 102 524 beschrieben werden, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in den deutschen Patentschriften 1 022 789 und 1 027 394 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 929 034 und 2 004 048 beschrieben werden, Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in der deutschen Patentschrift 1 101 394, in der britischen Patentschrift 889 050 und in der französischen Patentschrift 7 017 514 beschrieben werden, durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie in der belgischen Patentschrift 723 640 beschrieben werden, Estergruppen aufweisende Polyisocyanate gemäß den britischen Patentschriften 956 474 und 1 072 956, ferner aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate wie sie von W. Siefgen in Justus Liebig's Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, genannt werden, Umsetzungsprodukte der obengenannten Isocyanate mit Acetalen gemäß der deutschen Patentschrift 1 072 385, Isocyanate, wie sie in den deutschen Patentschriften 1 022 789 und 1 027 394 genannt werden.

Selbstverständlich ist es auch möglich, beliebige Mischungen der obengenannten Polyisocyanate zu verwenden.

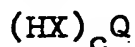
Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren und Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden.

Ferner sind bevorzugt 1,4-Tetramethylen-diisocyanat, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, m-Xylylen-diisocyanat und 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Als Beispiele für Verbindungen der Formel $(HX)_cQ$ kommen beliebige OH-, SH-, NH_2 -, $NH(R)$ (R = ein Alkyl- oder Cycloalkylrest mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest oder ein Wasserstoffatom) sowie Ester-, Amid-, Thioäther-, Acetal-, Urethan-, Harnstoff-, Hydrazodicarbonamid-, Hydrazid- und/oder Carbonatgruppen und gegebenenfalls zusätzlich Äthergruppen aufweisende Verbindungen vom Molekulargewicht 200 bis 150 000, vorzugsweise 4000 bis 80 000, infrage. Amino- und/oder Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen dieser Art sind bevorzugt. Als Beispiele für derartige Verbindungen seien die an sich bekannten Hydroxyl- oder Aminogruppen aufweisenden Polyester oder Polyesteramide oder Polythioäther genannt, ferner z.B. Hydroxylgruppen aufweisende Polyurethane, Polyacetale oder Polycarbonate vom angegebenen Molekulargewichtsbereich. Es ist selbstverständlich durchaus möglich, daß Ester-, Amid-, Thioäther-, Acetal-, Urethan-, Harnstoffgruppen und Carbonatgruppen ganz oder teilweise nebeneinander im Molekül der hochmolekularen Verbindung vorliegen.

Die Herstellung derartiger Verbindungen erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. durch Umsetzung von Polycarbonsäuren mit Polyalkoholen, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Aminoalkoholen, oder durch Umsetzung von Polyalkoholen mit Dialkyl- oder Diarylcarbonaten (zu Polycarbonaten), durch Umsetzung von Thiodiglykol mit sich selbst oder mit anderen Polyalkoholen zu Polythioäthern. Hydroxylgruppen aufweisende Polyurethane entstehen z.B. durch Umsetzung von Hydroxylgruppen aufweisenden Polyestern, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäthern mit einem Unterschluß von Polyisocyanaten, gegebenenfalls in Gegenwart von an sich bekannten Kettenverlängerungsmitteln.

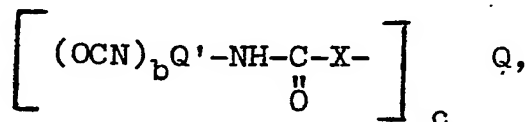
Erfindungsgemäß bevorzugte Verbindungen der Formel



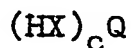
sind Hydroxylgruppen aufweisende Polyadditionsprodukte von Polyisocyanaten, z.B. der vorgenannten Art, mit mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyestern vom Molekular-

gewicht 400 bis 4000, die z.B. durch Umsetzung von Adipinsäure oder Phthalsäure mit z.B. Äthylenglykol, Butylenglykol, Hexandiol-1,6 oder Neopentylglykol hergestellt werden, oder mit Polyäthern vom Molekulargewicht 400 bis 4000, wie sie z.B. durch Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden, oder mit Polythioäthern vom Molekulargewicht 400 bis 4000, welche z.B. durch Selbstkondensation von Thiodiglykol erhalten werden, oder mit mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polycarbonaten vom Molekulargewicht 400 bis 4000, welche z.B. durch Umsetzung von Hexandiol-1,6 mit Diphenylcarbonat erhalten werden.

Die Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen der allgemeinen Formel

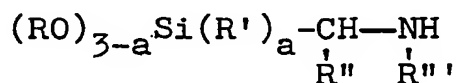


in der Q, Q', X, b und c die bereits angegebene Bedeutung besitzen, weisen vorzugsweise ein Molekulargewicht von 600 bis 80 000 auf. Die Herstellung dieser Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen erfolgt vielfach mit Vorteil so, daß man ohne Isolierung der Verbindungen der allgemeinen Formel

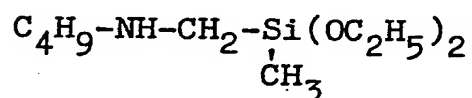
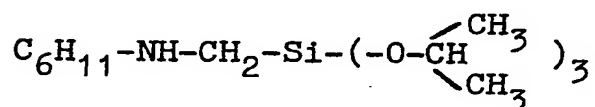
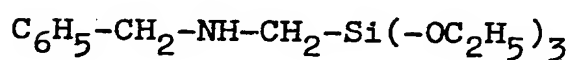
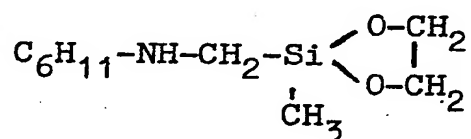
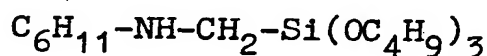
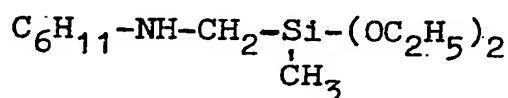
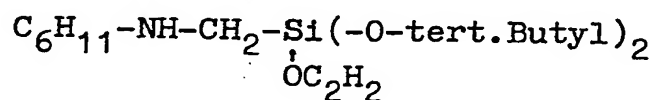
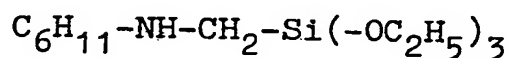


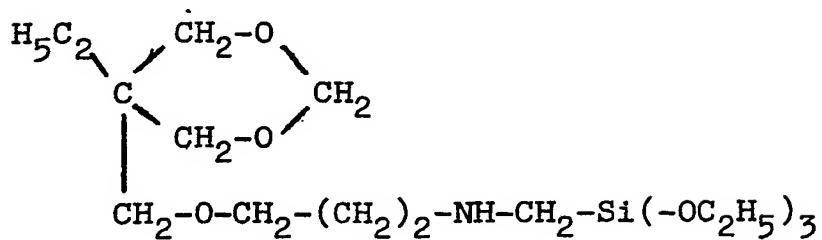
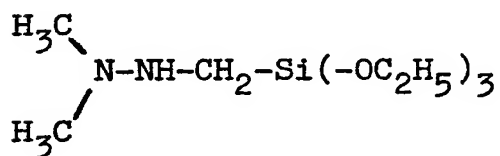
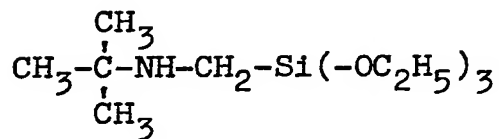
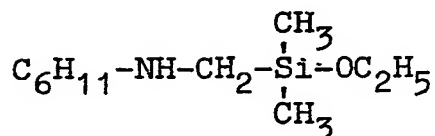
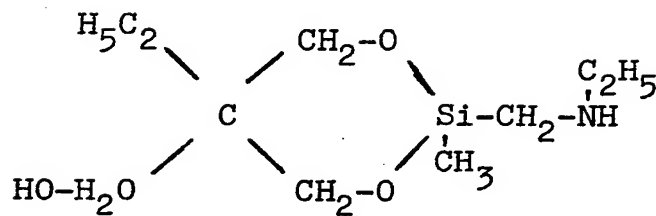
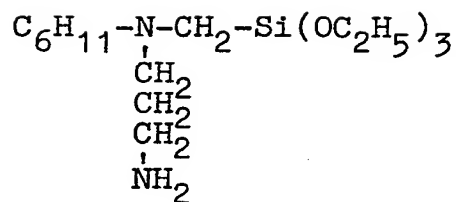
in der Q, X und c die bereits angegebene Bedeutung besitzen, ausgehend von vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisenden Verbindungen, vom Molekulargewicht 400 bis 4000, z.B. von Hydroxylgruppen aufweisenden Polyestern, Polyäthern, Polycarbonaten, Polythioäthern, wie sie vorstehend aufgeführt werden, durch Umsetzung mit Polyisocyanaten, etwa der vorgenannten Art, vorzugsweise unter Mitverwendung von Diaminen als Kettenverlängerungsmittel, z.B. Äthylendiamin, Trimethylen-diamin, 1,6-Hexamethylen-diamin, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Hydrazin, Hydrazinhydrat, Carbodihydrazid, 4,4'-Diaminodiphenylmethan bei einem NCO/H-Verhältnis von 1,5 bis 1,01 ein Isocyanatgruppen aufweisendes Prepolymer obiger Formel herstellt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen silylsubstituierten Harnstoffderivate einzusetzende Aminoalkylsilanderivate der Formel



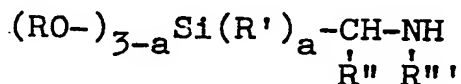
in der R, R', R'', R''' und a die bereits erwähnte Bedeutung haben, sind z.B. folgende Verbindungen geeignet:



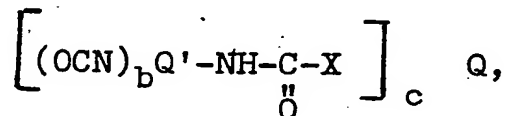


Diese Aminoalkylsilanderivate können entsprechend der Lehre der deutschen Offenlegungsschriften 1 812 564 und 1 812 562 hergestellt werden. Allgemein kann man sie z.B. durch Umsetzung von Aminen der Formel $R''\text{-NH}_2$ mit z.B. Chlormethyl-triäthoxysilan, Brommethyl-triäthoxysilan, Methyl-chlormethyl-diäthoxysilan, Dimethyl-chlormethyl-äthoxysilan, Methyl-brommethyl-diäthoxysilan, Methyl-brommethyl-di-n-propoxysilan herstellen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen verfährt man in der Weise, daß man ein Aminoalkylsilanderivat der Formel



mit einer Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindung der Formel



in der R, R', R'', Q, Q', X, a, b und c die bereits angegebenen Bedeutungen besitzen, bei einer Temperatur zwischen

M

-20°C und 150°C, vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt. Die Mengenverhältnisse zwischen der Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindung der obengenannten Formel und dem Aminoalkylsilanderivat der obengenannten Formel bemisst man so, daß man im allgemeinen äquivalente Mengen einsetzt, d.h. daß eine Isocyanatgruppe zur Reaktion mit einer Aminogruppe kommt. Es ist dabei durchaus möglich, die Isocyanatgruppen aufweisende Verbindung der obengenannten Formel in verkappter Form einzusetzen, d.h. als Reaktionsprodukt mit einer leicht abspaltbaren Bindung, z.B. als Reaktionsprodukt mit Phenolen, tert. Butanol, Imidazol, als Uretionderivat oder als Bisulfitaddukt. Die Verwendung von Isocyanaten in verkappter Form ist an sich bekannt.

Die Umsetzung der obengenannten Reaktionskomponenten erfolgt in der Regel in Gegenwart eines Lösungsmittel, z.B. in Gegenwart von Benzol, Toluol, Cyclohexan, Aceton, Essigester, Tetralin, Dimethylformamid, Äthanol, n-Propanol, n-Butanol. Überraschenderweise wurde beobachtet, daß die erfindungsgemäßen Produkte in stabiler, lagerbeständiger Form erhalten werden, wenn bei der Umsetzung des obengenannten Aminoalkylsilanderivats vorgenannter allgemeinen Formel mit der Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen der genannten allgemeinen Formel sekundäre oder tertiäre Alkohole, halogenierte Alkohole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe oder acylierte Amide anwesend sind. Dementsprechend ist erfindungsgemäß ein Verfahren bevorzugt, das darin besteht, daß das Lösungsmittel vollständig oder teilweise aus sekundären oder tertiären Alkoholen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen oder acylierten Amiden besteht. Die sekundären oder tertiären Alkohole oder halogenierten Kohlenwasserstoffe oder acylierten Amide können dabei in einer Menge von 0,5 bis 97 Gew.-% vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Reaktionskomponenten mitverwendet werden. Auf diese Weise gelingt es, eine vorzeitige Gelierung, Vernetzung oder Sedimentbildung der im Lösungsmittel gelösten Umsetzungsprodukte zu verhindern.

Als sekundäre und tertiäre Alkohole, halogenierte Alkohole und araliphatische Alkohole seien Isopropanol, Isobutanol, Cyclohexanol, tert.-Amylalkohol, tert. Butanol genannt. Chloräthanol, Trichloräthanol, Benzylalkohol, Isopropylalkohol und tert.-Butanol sind bevorzugt. Bevorzugte Lösergemische sind Toluol-Isopropanol(1:1)-, Toluol-tert. Butanol(1:1), Xylol-Isopropanol-Äthanol(1:1:1), Toluol-tert. Butanol-n-Butanol(1:1:1). (Gew.-Verhältnisse)

Mitzuverwendende halogenierte Kohlenwasserstoffe sind z.B. Äthylenchlorid, Chloroform, Trichlormonofluormethan, Perchloräthylen oder Trichloräthylen. Als acylierte Amide seien insbesondere Dimethylformamid, Methylformamid und Dimethylacetamid genannt.

Die stabilisierende Wirkung der sekundären oder tertiären Alkohole kann weiter erhöht und gleichzeitig die Reaktivität der Verfahrensprodukte bei der Vernetzung durch Luftfeuchtigkeit außerordentlich gesteigert werden, wenn zusätzlich kleine Mengen an Säureanhydriden und Säuren oder Säuren abspaltende Verbindungen zugesetzt werden. Die aktivierende Wirkung dieser sauren Zusätze kommt beim Verdampfungsprozeß zur Wirkung, während in verschlossenen Lösungen durch diese Zusätze eine völlig konstante Viskosität der Lösungen erreichbar ist, die über einen Zeitraum von einem halben Jahr innerhalb der Fehlergrenze der Messung konstant bleibt. Diese Stabilisierung mit aktivierender Wirkung bei der Durchführung von Vernetzungsreaktionen ist von entscheidender praktischer Bedeutung, weil nicht nur eine lange Standstabilisierung in gegenüber Luftfeuchtigkeit verschlossenen Gefäßen gewährleistet wird, sondern auch eine außerordentlich rasche Vernetzungsreaktion zu einem gewünschten Zeitpunkt selbst bei Temperaturen um -10°C durchführbar wird. Hierdurch gelingt es, die erfindungsgemäßen, hochreaktiven und extrem leicht über Siloxangruppen vernetzbaren neuen Stoffe in lagerstabile Produkte zu überführen, wodurch eine

B

außerordentlich breite Anwendungsmöglichkeit der neuen, zu einem gewünschten Zeitpunkt leicht vernetzungsfähigen Polymeren, gegeben ist. Hierbei werden Polymere aufgebaut, die in ihrer Vernetzungsgeschwindigkeit und im quantitativen Ablauf der Vernetzung unter Bildung stabiler Polysiloxan-Bindungsarten bisher in der Chemie vernetzungsfähigen Hochpolymerer eine Spitzenstellung einnehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht den Aufbau mannigfaltig variationsfähiger Polymerer, die durch Luftfeuchtigkeit oder Feuchtigkeit enthaltende organische Lösungsmittel bzw. Feuchtigkeit enthaltende indifferenten Gase kalt vernetzbar sind und die gewünschtenfalls selbst bei Temperaturen unter 0°C ohne Katalysatoren, ohne zusätzliche Vernetzer und ohne Hitzeeinwirkung vernetzt werden können.

Als Säuren, Säureanhydride oder Säuren abspaltende Verbindungen, die im Sinne der Erfindung eine zusätzlich stabilisierende und bei der Vernetzung der erfindungsgemäßen Produkte durch Luftfeuchtigkeit stabilisierende Wirkung ausüben seien beispielsweise genannt:

Essigsäureanhydrid, Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Trichloressigsäure, p-Toluolsulfonsäureester, Dimethylcarbamidsäurechlorid, Benzoylchlorid, N-Phenylcarbamidsäurechlorid, Chloracetaldehyd, Chloral, Propionsäureanhydrid, gemischte Anhydride niederer Carbonsäuren, cyclische Anhydride wie Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Halbester von cyclischen Säureanhydriden, z.B. aus einem Mol Phthalsäureanhydrid mit einem Mol Methanol, Butanol, Isopropanol oder Halbester dieser cyclischen Säureanhydride mit Glykolen, die in ihrem Molekül gleichzeitig eine OH- und Carboxylgruppe enthalten, z.B. aus einem Mol Maleinsäureanhydrid oder Hexahydrophthalsäureanhydrid mit einem Mol Glykol, 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol. Auch Zusätze von kleinen Mengen leicht hydrolysierbarer Ester wie Borsäureester, Oxalsäurediäthylester,

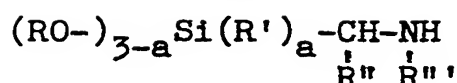
Orthoameisensäureäthylester, Umsetzungsprodukte des p-Toluolsulfonylisocyanats mit Alkoholen oder Aminen oder der Zusatz von kleinen Mengen an p-Toluolsulfonylisocyanat, Acylisocyanaten wie Benzoylisocyanat, Zusätze von Hydrochloriden des Trimethylamins, Triäthylamins etc. können von Vorteil sein. Diese Stabilisatoren mit gleichzeitig beschleunigender Wirkung beim Vernetzungsprozeß werden bevorzugt in Mengen von 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Festsubstanz, den Lösungen der Verfahrensprodukte in Alkoholmischungen aber auch in stabilisierenden Lösungsmitteln wie Chloroform, Methylenchlorid, Perchloräthylen, Trichloräthylen, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Formamid zugesetzt.

Werden die Verfahrensprodukte in Abwesenheit von stabilisierend wirkenden Alkoholen oder vorgenannten Lösungsmitteln synthetisiert, so kann es oft zweckmäßig sein, den Lösungen der Verfahrensprodukte in indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisopropylketon, Äthylacetat, Butylacetat, Xylol, Toluol, Dioxan, 1,3-Dioxan, Cyclohexanon oder Mischungen dieser Lösungsmittel auch wasserbindende Mittel, wie Methoxymethylisocyanat, Phenylisocyanat, p-Tolylsulfonylisocyanat, Acylisocyanate, Chlorcarbonylisocyanat, leicht verseifbare Ester der Oxalsäure oder Borsäureester zuzusetzen und anschließend zusätzlich die stabilisierend wirkenden Alkohole beizumischen. Gewünschtenfalls können auch erhöhte Mengen z.B. 10 - 15 Gew.-% an aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen Carbonsäureanhydriden, gemischten Anhydriden oder cyclischen Anhydriden zugegeben werden. Dabei können sich in den gelösten Verfahrensprodukten über Austauschreaktionen mit Alkoxygruppen partiell in geringem Umfang Acyloxy-silan-Gruppierungen oder bei Zusatz freier Carbonsäuren partiell Silanolgruppen ausbilden.

Den erfindungsgemäßen Produkten können die an sich bekannten

aktiven oder inaktiven Füllstoffe zugegeben werden, z.B. Kreide, Talkum, Kieselerde, Kieselgel, Quarzpulver, Titan-dioxid, Eisenoxide, Zirkonsilicat. Calciumsulfat, Aluminium-oxid, Magnesiumoxid, Ruß, Graphit, Sand und bekannte feindis- perse Füllstoffe auf der Grundlage von Siliciumoxid, wobei alle diese Füllstoffe entweder hochentwässert oder durch Ent- wässerung in den bevorzugten stabilisierend wirkenden Alko- holen und ihren sauren Zusätzen wasserfrei gemacht werden.

Die erfindungsgemäßen Produkte und insbesondere die erfin- dungsgemäß stabilisierten Produkte sind hochwertige, durch Feuchtigkeit oder verkappte Wasserabspalter kalthärtende, d.h. ohne Hitzeeinwirkung extrem leicht vernetzende Stoffe, die zu mannigfaltigen Endprodukten z.B. elastischen oder harten vernetzten Polymeren hoher Chemikalienbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit umgewandelt werden können. Sie können zur Herstellung hochelastischer Filme, zur Herstellung hochlichtechter und chemikalienbeständiger Lacküberzüge und Beschichtungen auf beliebigen Unterlagen, zur Herstellung gummielastischer Gegenstände, Fasern, Dichtungsmassen be- liebiger Art, verwendet werden, sie können ferner zum Einbetten elektrischer Vorrichtungen, zur Isolierung gegen Kälte oder Hitze, zur Laminierung der verschiedensten Pig- mente, zur elastischen Umhüllung der verschiedensten wasser- löslichen Pflanzennährsalze, Arzneimittel, als Korrosions- schutzmittel, zur Metallgummierung von z.B. Silber, Aluminium, Kupfer, als gut haftende vernetzungsfreie Hydrophobiermittel, als rasch vernetzende oberflächenaktive Verbindungen, als Laminierungs- und Gummierungsmittel für Fasern und Vliese, als Vliesbinder, als hervorragende Klebstoffe Verwendung finden. Erfindungsgemäß lassen sich die verschiedensten Kunst- stoffsegmente über Siloxanbrücken vernetzen und miteinander kombinieren, wobei man auch vielfach den erfindungsgemäßen Produkten bei der Vernetzung Aminoalkylsilanderivate der schon genannten allgemeinen Formel



in der R, R', R'', R''' und a die schon genannte Bedeutung aufweisen, in Mengen von 2 - 60 Gew.-% zusetzt, wodurch Haftvermögen, Vernetzungsgrad und Quellverhalten gesteuert werden können. Durch den Einsatz von erfindungsgemäß stabilisierten und bei der Applikation aktivierten Produkten werden neue wirtschaftliche Techniken in der Beschichtung, in der Imprägnierung, in der nicht klebenden Ummantelung beliebiger, synthetischer und natürlicher Fasern und Fäden durchführbar, die klebfrei beschichtet werden und mit hoher Geschwindigkeit klebfrei auf Rollen aufgerollt werden können. Auch eine rasche durchführbare Tauchlackierung, Tauchbeschichtung für die Isolierung von Kabeln, die Herstellung von rasch abreagierenden Kabelummantelungen für die Drahtlackierung, die Anwendung rasch vernetzender Stoffe mit Klebeeigenschaften und gutem Haftvermögen wird hierdurch in eleganter Weise ermöglicht. Interessant ist auch die rasche und klebfreie Umhüllung Feuchtigkeit enthaltender Pigmente.

Die erfindungsgemäßen Produkte können desweiteren gewünschtenfalls mit in bekannter Weise vernetzbaren Organopolysiloxanen gemischt werden, z.B. solchen, die durch Kondensation von Chlor- und Alkoxysilanen durch Cöhydrolyse mit Wasser oder durch Polymerisation von cyclischen Organosiloxanen mittels alkalischer oder saurer Katalysatoren hergestellt sind und z.B. mit α, ω -Dihydroxypolydimethylsiloxanen zusammen vernetzt werden. Die Verfahrensprodukte sind desweiteren hochinteressante reaktive Stoffe zur Durchführung von Matrix-Reaktionen nach der Lehre der belgischen Patentschrift 746 982 sowie für die Imprägnierung von Schaumstoffen.

Die neuen erfindungsgemäßen Stoffe ermöglichen ferner die Herstellung von durch Feuchtigkeit kaltvernetzenden Kunststoffen, z.B. von gut haftenden elastischen, hochlichtechten

Überzügen und Lackierungen auf Metallen und Edelmetallen der verschiedensten Art, durch einfache und rasche Tauchlackierung von metallischen Gegenständen wie Blechen, geformten Metallteilen, ferner die Herstellung elastischer und abriebbeständiger halbharter oder harter Kunststofflackierungen.

Auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe zur Hochveredlung von Papier, Textilien, Schaumstoffen, insbesondere Polyurethanschaumstoffen, ist von Bedeutung. Dabei erlaubt gerade die Verwendung der erfindungsgemäß stabilisierten Verfahrensprodukte mit Alkoholen und sauren Zusätzen besonders elegante Applikationsformen bei der gezielten Vernetzung. Hierbei kommt die aktivierende Wirkung dieser sauren Zusätze günstigerweise erst bei der Applikation der Produkte beim Verdampfungsprozeß der Alkohole enthaltenden Lösergemische zur Wirkung, während in verschlossenen Behältnissen diese sauren Zusätze eine völlig konstante Viskosität der Produkte gewährleisten. Die gezielte Vernetzung der erfindungsgemäßen Stoffe setzt jedoch sofort ein, sobald die Alkoholkonzentration z.B. im antrocknenden Film in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit absinkt. Die gezielte, d.h. zu einem gewünschten Zeitpunkt erfolgende Vernetzung der Produkte, z.B. in Gegenwart von Luftfeuchtigkeit, kann durch die sauren Zusätze so stark gesteigert werden, daß sie in der Kälte bereits in wenigen Minuten vollständig ist, wobei die Vernetzung der erfindungsgemäßen Stoffe unter Ausbildung von Polysiloxan-Brückengliedern erfolgt.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

200 Gew.-Teile (0,1 Mol) eines Adipinsäure-Äthylenglykol-polyesters der OH-Zahl 56 werden 30 Minuten bei 120° C entwässert und anschließend 30 Minuten bei dieser Temperatur mit 44,4 Gew.-Teilen 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (= 0,2 Mol) zum α, ω -Diisocyanatoprepolymer umgesetzt. Man läßt die Temperatur des NCO-Präpolymeren auf 100° C fallen, verdünnt mit 100 Gew.-Teilen Toluol, kühlt die Lösung auf 30° C, verdünnt rasch mit 200 Gew.-Teilen eines Lösergemisches aus Toluol/tert.-Butanol (1 : 1) und tropft in diese Lösung bei 20 - 24° C innerhalb von 20 Minuten unter schnellem Rühren eine Lösung von 13 Gew.-Teilen 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan (= Isophorondiamin) in einem Lösergemisch aus 216 Gew.-Teilen wasserfreiem Toluol und 216 Gew.-Teilen wasserfreiem tert.-Butanol. Anschließend setzt man den in Lösung befindlichen α, ω -Diisocyanato-polyurethanpolyharnstoff sofort mit N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan um, indem man eine Lösung von 12,9 Gew.-Teilen des vorgenannten basischen Silan-Derivates in 335 Gew.-Teilen Toluol/tert.-Butanol (1 : 1) zudosiert. Die wasserklare, etwa 20 %ige Lösung des Polyester-polyurethan-polyharnstoffes vom Durchschnittsmolekulargewicht etwa 10 900 enthält nunmehr Triäthoxysilanharnstoffendgruppen. Die Lösung besitzt eine Viskosität von 45 cP bei 25° C (= Probe A).

Führt man die Synthese der Probe A in Abwesenheit von tert.-Butanol als Stabilisierungsmittel und Lösungsmittel aus, so erhält man sofort vernetzte Produkte, da bereits Spuren an Feuchtigkeit zur Siloxan-Vernetzung führen.

Die Lösung (A) ist völlig frei von Gelkörpern und vernetzten Polyadditionsprodukten. Feuchtigkeitsfrei gelagert ist die Lösung bei Raumtemperatur 30 Tage lang lagerbeständig; nach dieser Zeit setzt ein fortlaufender Viskositätsanstieg ein, der alsbald 40 000 cP übersteigt und zu einer völligen Vernetzung des Polyurethan-polyharnstoffes führt. Alle Viskositätsmessungen werden hierbei in ungeöffneten, jeweils nur für eine Messung benutzten Probefläschchen durchgeführt. Vor dem Einfüllen der Probe A wurden alle Probefläschchen auf 110° C erhitzt und heiß abgefüllt und verschlossen. Die fortlaufende Viskositätsmessung führt zu folgendem Befund: Die Lagerstabilität der Probe (A) wird durch Zusatz von 0,5 Gew.-% Essigsäureanhydrid extrem stark gesteigert, wobei man selbst nach einem halben Jahr bei 20 - 25° C eine praktisch unveränderte Viskosität von 58 cP, gemessen bei 25° C, findet (= Probe B).

Gießt man die Proben A und B auf Glasunterlagen, so erhält man hochwertige, auf Glas fest haftende Filme hoher Festigkeit, die bei A bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 60 % in 10 - 15 Minuten quantitativ vernetzt sind, während die lagerstabilere Probe B bereits nach 5 Minuten nach erfolgter Filmbildung vollständig vernetzt ist. Hierbei wird die Prüfung des Gehaltes an vernetzten Polyurethan-polyharnstoffen durch gravimetrische Bestimmung von in Dimethylformamid nicht gelösten Anteilen durchgeführt. Diese Bestimmung erfolgt mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5$ %, d.h. mit großer Genauigkeit, da unvernetzte Polyurethanpolyharnstoffe des Beispiels 1 über den gesamten Molekulargewichtsbereich von 40 000 bis 200 000 in Dimethylformamid bereits bei 40° C sehr rasch löslich sind.

Vernetzte Filme der beiden Proben A und B besitzen als hochelastische Lackierungen wie auch Beschichtungen infolge ihrer

hohen Harnstoffgruppenkonzentration und daraus resultierender zwischenmolekularer Kräfte eine überraschend hohe Festigkeit, Dehnbarkeit, Elastizität und hervorragendes Abriebverhalten, höchste Lichtehtheit und Chemikalienbeständigkeit.

Zugfestigkeit (DIN 53 504)	180 kp/cm ²
Bruchdehnung	450 %
Bleibende Dehnung	8 %
Shore-Härte A (DIN 53 505)	45 %
Elastizität (DIN 53 512)	46 %

Ersetzt man die in diesem Beispiel zur extremen Stabilisierung verwendete Essigsäureanhydridmenge durch:

- a) 0,3 Gew.-% Essigsäure
- b) 0,4 Gew.-% Propionsäureanhydrid
- c) 0,05 Gew.-% Dimethylcarbamidsäurechlorid
- d) 0,04 Gew.-% Ameisensäure
- e) 0,03 Gew.-% p-Toluolsulfonsäuremethylester

wird über einen geprüften Zeitraum von 3 Monaten eine gute Lagerstabilität gemessen, wobei folgende Viskositätsänderungen bei 21° C gefunden werden

a)	51	centi	Poise	56	centi	Poise
b)	"	-	"	61	"	"
c)	"	-	"	63	"	"
d)	"	-	"	59	"	"
e)	"	-	"	68	"	"

Vergleichsbeispiel zur Offenlegungsschrift 1 812 562

Man verfährt genau wie in Beispiel 1, verwendet jedoch zur NCO-Prepolymerbildung 200 Gew.-Teile eines α, ω -Dihydroxypropylenglykopolpolyäthers der OH-Zahl 56 und setzt diesen mit

44,4 Gew.-Teilen 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-cyclohexan um. Anschließend wird durch Zugabe von 55,5 Gew.-Teilen N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan ein Polyaddukt gemäß der Offenlegungsschrift 1 812 562 hergestellt, das keine Harnstoffgruppen und Estergruppen als kettenverlängernde Segmente besitzt und pro Hydroxylgruppe des Polyäthers lediglich eine kettenverknüpfende Urethangruppe und ferner lediglich zwei hochreaktive Äthoxysilan-harnstoffendgruppen besitzt. Durchschnittsmolekulargewicht = 2 999. Daraus unter Bedingungen des Beispiels 1 hergestellte vernetzte Filme haben für den Faser-, Beschichtungs- und Lack-Sektor folgende, technisch uninteressante Eigenschaften:

Zugfestigkeit (DIN 53 504)	20 kp/cm ²
Bruchdehnung	90 %
Hohe Eigenklebrigkeit,	
geringe Chemikalienfestigkeit	

Nach 14tägiger Alterung am Tageslicht ist die Zugfestigkeit auf 5 kp/cm² abgefallen. Ihnen gegenüber weisen die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte ein etwa um 900 - 500 % gesteigertes Wertenniveau in Festigkeit und Bruchdehnung auf.

Die Vernetzung des Filmes schreitet sehr langsam voran, nach 8 Stunden besitzt der Film im Gegensatz zu Beispiel 1 immer noch eine hohe Eigenklebrigkeit und enthält zu diesem Zeitpunkt immer noch 35 Gew.-% an in Dimethylformamid bei Raumtemperatur leicht löslichen Anteilen (vgl. hingegen Beispiel 1 und Beispiel 2).

Beispiel 2

Man verfährt genau wie in Beispiel 1, verwendet als α, ω -Dihydroxylverbindung den Polypropylenglykol-polyäther des Vergleichsbeispiels, ansonsten verfährt man genau nach den Angaben des Beispiels 1.

Le A 14 008

- 21 -

92

Man erhält eine wasserhelle Lösung, die etwa 20 Gew.-% eines Polyäther-polyurethan-polyharnstoffes vom Durchschnittsmolekulargewicht 10 900 enthält. Werden Filme auf Glas- oder Metallblechunterlagen gegossen, so sind diese unter den Bedingungen des Beispiels 1 bereits in 10 Minuten quantitativ vernetzt, während die Vernetzung des Polyätherpolyurethans in Beispiel 2 den 48fach erhöhten Zeitwert benötigt und trotzdem nicht vollständig ist. Dieses Beispiel zeigt den überraschenden Befund, daß die erhöhten Harnstoffgruppenkonzentrationen für die quantitative Vernetzungsreaktion (= Polysiloxanvernetzung) von beträchtlichem Vorteil ist. Man erhält hochglänzende, völlig klebfreie Filme mit hervorragenden Eigenschaften gegenüber Vergleichsbeispiel

Zugfestigkeit (DIN 53 504)	168 kp/cm ²
Bruchdehnung	320 %
Bleibende Dehnung	9 %
Shore A-Härte (DIN 53 505)	38 %
Unvernetzter Anteil	1,5 %

Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet aber jeweils äquivalente Mengen anderer Diisocyanate, und zwar:

- a) 33,6 Gew.-Teile Hexamethylendiisocyanat
- b) 37,6 Gew.-Teile m-Xylylendiisocyanat
- c) 42,0 Gew.-Teile Trimethylhexamethylendiisocyanat
- d) eine Mischung aus 16,8 Gew.-Teilen Hexamethylendiisocyanat und 22,2 Gew.-Teilen 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan

- e) 58 Gew.-Teile eines nach der deutschen Patentanmeldung Le A 11 106 hergestellten Isocyanat-Telomerisates aus Hexamethylendiisocyanat und Vinylacetat, das 40 Gew.-% angepfropftes Polyvinylacetat enthält und in überschüssigem Hexamethylendiisocyanat gelöst ist. NCO-Gehalt der Lösung 29 %, Hexamethylendiisocyanat-Anteil 58 Gew.-%
- f) 52,4 Gew.-Teile 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan
- g) 25 Gew.-Teile 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und 22,4 Teile 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan.
- h) 17,4 Gew.-Teile 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat und 22,4 Gew.-Teile 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatocyclohexan.

Polyharnstoffbildung und Einführung der reaktiven Äthoxysilanendgruppen erfolgt wie in Beispiel 1. Man erhält lagerstabile und hoch reaktive, durch Luftfeuchtigkeit kalt vernetzbare Polyester-polyurethan-polyharnstoffe in 20 Gew.-%iger Lösung, die als Filme Zugfestigkeiten von 190 - 210 kp/cm² erreichen und folgende Viskositäten bei 25° C aufweisen:

- | | |
|-------------|-------------|
| a) 2 200 cP | e) 1 900 cP |
| b) 3 300 cP | f) 3 200 cP |
| c) 1 100 cP | g) 4 900 cP |
| d) 1 900 cP | h) 3 850 cP |

Gießt man 20 %ige Lösungen dieser unter a - f) genannten Polyurethan-Polyharnstoff-Lösungen auf Holz-, Metallblech-, Textil-, Leder- und Kunststoff-Unterlagen, so erhält man weiche, vernetzte und hochelastische Filme hoher Abrieb- und hoher Knickbruchfestigkeit, die eine extrem hohe Lichtechtheit besitzen und z.B. zur Herstellung hochelastischer Lacküberzüge und Beschichtungen verwendet werden können.

94

Beispiel 4

Man verfährt genau wie in Beispiel 1 beschrieben, ersetzt aber den verwendeten Polyester durch:

- a) Polyester aus Adipinsäure und Butandiol-(1,4) der OH-Zahl 51
- b) Polyester aus Adipinsäure und Hexandiol und Neopentylglykol (Molverhältnis 30 : 22 : 12) der OH-Zahl 58
- c) Polythioäther aus Thiodiglykol und Triäthylenglykol (70 : 30) der OH-Zahl 53
- d) Polybutylenglykolpolyäther der OH-Zahl 49.

Zur Kettenverlängerung der α, ω -Diisocyanatoprepolymeren werden bei a) bis d) jeweils 15,5 Gew.-Teile 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan verwendet, wobei man α, ω -Diisocyanatopolyesterpolyurethan-polyharnstoffe bzw. Polyäther- bzw. Polythioäther-polyurethan-polyharnstoffe vom Durchschnittsmolekulargewicht von etwa 22 000 erhält, die man gemäß Beispiel 1 sofort mit 4,7 Gew.-Teilen N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan an den Endgruppen verschließt. Man stabilisiert anschließend die Lösung durch Zusatz von 4 Gew.-Teilen Essigsäureanhydrid. Man erhält lagerstabile und hochreaktive, 20 Gew.-%ige Lösungen, die zu hochelastischen Filmen hoher Zugfestigkeit bei Raumtemperatur quantitativ in 10 Minuten bei 50 - 60 % relativer Luftfeuchtigkeit vernetzen. Die Lösungen sind lagerstabil und besitzen folgende Viskositäten bei 25° C:

- a) 22 500 cP c) 33 200 cP
- b) 18 900 cP d) 18 900 cP

Gleich gute und hervorragend lichtechte und gegen Oxydation stabilisierte Polyaddukte erhält man, wenn man in diesem

95

Beispiel als Kettenverlängerer Hydrazin, Hydrazinhydrat, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Hexamethyldiamin, Propylen-diamin-(1,2), m-Xylyldiamin, Lysinmethylester verwendet. Erhöht man hierbei die Menge des vorgenannten Si-Monomeren auf 0,048 Mol bis 0,15 Mol, so werden lagerstabile Mischungen erhalten, in denen die nicht gebundenen Si-Monomeren die Funktion von Kettenverlängerungs- bzw. Vernetzungsmitteln übernehmen, wobei der Si-Gehalt der vernetzten Endprodukte stark gesteigert werden kann, wodurch Haftfestigkeit auf Glas oder keramischen Unterlagen stark ansteigt.

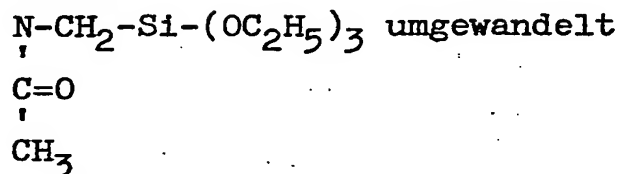
Beispiel 5

Dieses Beispiel zeigt, daß ohne Bildung schwerlöslicher Polyharnstoffe, die vernetzungsfähigen Verfahrensprodukte gegenüber Beispiel 1 sogar mit wesentlich erhöhter Harnstoffgruppenkonzentration hergestellt werden können, wobei Polyharnstoffblöcke in die Polyaddukte eingebaut werden. Hierdurch wird die Härte der vernetzten Verfahrensprodukte stark gesteigert.

- a) Man verfährt genau wie in Beispiel 1 beschrieben, setzt jedoch zum entstandenen NCO-Prepolymeren zusätzlich 22,2 Gew.-Teile monomeres 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan zu. Man erzeugt den α, ω -Diisocyanatopolyharnstoff durch Zugabe von 28 Gew.-Teilen 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-amino-methyl-cyclohexan ($= \frac{\text{NCO}-\text{NH}_2}{2}$, Äquivalentverhältnis = 1,21), addiert an dessen Endgruppen 19,25 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan und fügt ferner 3,15 Gew.-Teile obigen Äthoxysilans im Überschuß hinzu; dieses wird bei der anschließenden Vernetzung durch Luftfeuchtigkeit als Kettenvernetzungsmittel mit eingebaut. Durch Zugabe von 5 Gew.-Teilen Essigsäureanhydrid wird die erhaltene

26

Lösung stabilisiert und monomeres basisches Äthoxysilan-Derivat in C_6H_{11}



Viskosität der 20 %igen Lösung nach 5 monatiger Lagerzeit bei 25° C = 46 cP.

- b) Man verfährt wie unter a) beschrieben, erhöht jedoch die Menge des monomeren Diisocyanates auf 44,4 Gew.-Teile. Ferner erhöht man die Menge des zur Kettenverlängerung verwendeten Diamins auf 43,7 Gew.-Teile. NCO/NH₂-Äquivalentverhältnis = 1,17. Die nachträgliche Umsetzung der NCO-Endgruppen erfolgt mit 23,6 Gew.-Teilen N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan. Anschließend wird mit 5 Gew.-Teilen Essigsäureanhydrid stabilisiert. Viskosität der ca. 20 %igen Lösung bei 21° C 517 cP.
- c) Man verfährt wie unter a) beschrieben, ersetzt aber das Toluol/tert.-Butanol-Lösergemisch durch das ebenfalls stabilisierend wirkende Dimethylformamid und verwendet als aromatisches Diisocyanat 75 Gew.-Teile 4,4'-Diisocyanatodiphenyl-methan, ansonsten verfährt man wie unter a) beschrieben. Viskosität: 250 cP/21° C.

In allen Fällen a) bis c) erhält man hochreaktive, stabilisierte und wasserklare Lösungen von Polyester-polyurethan-polyharnstoffen hoher Harnstoffgruppenkonzentration mit ausgezeichnetem Filmbildungs- und Faserbildungsvermögen. Quantitative Vernetzung: 1 - 2 Minuten bei einer Luftfeuchtigkeit von 65 %.

97

- a) Shore-A-Härte (DIN 53 505): 65
- b) Shore-D-Härte (DIN 53 505): 45
- c) Shore-A-Härte (DIN 53 505): 55

Beispiel 5a

Dieses Beispiel zeigt, daß es in Abwandlung der Verfahrensweise des Beispiels 5b) möglich ist, lagerbeständige Pulver oder Pasten der Verfahrensprodukte herzustellen.

Man verfährt genau wie in Beispiel 5 beschrieben, fügt aber nach erfolgter Herstellung des Polyadditionsproduktes unter scharfem Turbinieren mit einem Schnellrührer nach und nach 2000 Gew.-Teile wasserfreies tert.-Butanol zu, wobei alsbald Trübung erfolgt und die Polyadditionsprodukte als Pulver anfallen. Die pulvrigen Polyadditionsprodukte werden in einer Drucknutsche unter Feuchtigkeitsausschluß abfiltriert und tert.-Butanol feucht gelagert. Schmilzt man die Pulver an der Luft (60 % rel. Luftfeuchtigkeit), so erhält man bei 185° C sofort vernetzte Filme.

Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt die Verwendungsmöglichkeit der Verfahrensprodukte zur Durchführung von Matrix-Reaktionen gemäß der Lehre der Belgischen Patentschrift 746 982. So sind z.B. kleine Mengen an vorhandener Feuchtigkeit in offenzelligen Polyurethanschaumstoffen ausreichend, um die Verfahrensprodukte rasch zu vernetzen und in offenzelliger, vernetzter Form in den durch Quellungsdruck neu erzeugten Räumen zellförmig anzuordnen. Der Versuch wird mit dem Polyurethan-polyharnstoff des Beispiels 1 der Belgischen Patentschrift 769 002 ausgeführt. Ein Polyurethan-Schaumstoff-Quader, hergestellt nach Beispiel 1 der Belgischen Patentschrift 769 002 mit den Abmessungen 30 cm x 15 cm x 5 cm (= 2250 cm³) (= 83,3 Gew.-Teile) wird

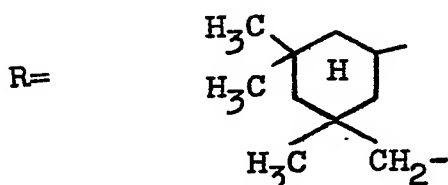
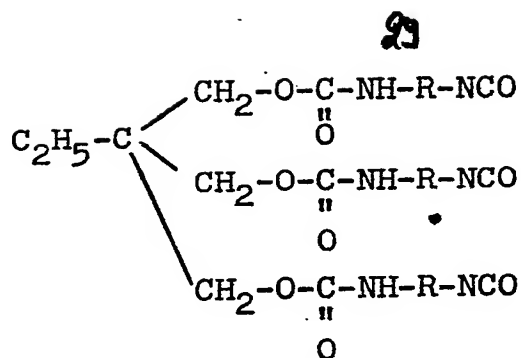


mit 500 Gew.-Teilen der in Beispiel 1 hergestellten Polyurethan-Lösung getränkt, ausgepreßt, erneut getränkt und anschließend nur leicht von nichtanhaftender Lösung abgestreift, wobei insgesamt etwa 480 Gew.-Teile der Lösung auf den Schaumstoff aufziehen. Der so vorbehandelte Schaumstoff wird im Vakuum bei 70° C Raumtemperatur getrocknet. Man erhält einen hochwertigen, völlig klebfreien, weichen, offenporigen und sehr elastischen Schaumstoff (= 166 Gew.-Teile), dessen Raumgewicht etwa 76 kg/m³ beträgt und der nunmehr gegenüber dem Ausgangsmaterial etwa 100 Gew.-% an Gewicht zugenommen hat und trotzdem völlig offenzellig und klebfrei geblieben ist. Der so durch vernetzte Polyurethan-polyharnstoffe modifizierte elastische Schaumstoff zeigt auch bei monatelanger Lagerung am Licht keine Farbveränderung und ist rein weiß, während der zur Imprägnierung verwendete Schaumstoff schon im Verlaufe von 10 Tagen am Sonnenlicht vergilbt und eine gelb-bräunliche Farbe annimmt.

Beispiel 7

Man setzt folgende hochmolekularen Polyisocyanate in 30 %iger toluolischer Lösung mit N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan um:

- a) 60 Gew.-Teile eines Mischpolymerisates aus 60 % Styrol, 34 % Acrylsäurebutylester und 6 % Methacrylsäure- β -isocyanatoäthylester (= 1,5 % NCO) mit 12 Gew.-Teilen N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan.
- b) 100 Gew.-Teile eines nach der Verfahrensweise der Deutschen Offenlegungsschrift 1 720 747 hergestellten NCO-Telomerisates, das folgendes Polyisocyanat als Pfropfgrundlage besitzt:



und 30 Gew.-% an gepfropften Polystyrolsegmenten enthält (% NCO = 18,5 %) mit 90 Gew.-Teilen N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan.

- c) 260 Gew.-Teile eines mit Vinylacetat gepfropften α, ω -Diisocyanatoprepolymeren aus Hexamethylendiisocyanat und Propylenglykolpolyäther vom Durchschnittsmolekulargewicht 2500, das 40 Gew.-% Polyvinylacetat-Segmente enthält (= % NCO 1,2) mit 9 Gew.-Teilen N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan.

Alle unter a) bis c) hergestellten Lösungen sind gegenüber Feuchtigkeit hochreaktiv und vernetzen zu klaren, durchsichtigen Filmen, die in Dimethylformamid vollständig unlöslich sind.

Beispiel 8

- a) Man verfährt genau wie in Beispiel 1 beschrieben, ersetzt aber das aus Toluol und tert.-Butanol bestehende Löserge-

misch durch Dimethylformamid (wasserfrei). Man verfährt genau wie im Beispiel 1, ersetzt aber das monomere Diisocyanat durch 50 Gew.-Teile 4,4-Diisocyanato-diphenylmethan (Prepolymerbildung bei 90° C) und verwendet als Kettenverlängerungsmittel 16,4 Gew.-Teile frisch destilliertes 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan.

NCO-Äquivalentverhältnis: 1,036.

NH_2

Das Polyharnstoffgruppen enthaltende Makrodiisocyanat wird mit 1,98 Gew.-Teilen N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan an den Endgruppen umgesetzt. Durchschnittsmolekulargewicht ca. 74 000. Man erhält eine lagerstabile Lösung, deren Endgruppen durch Spuren an Feuchtigkeit partiell in Silanolendgruppen übergehen, ohne daß die Lösung geliert, da die Konzentration der Si-OH-Gruppen für eine Weiterkondensation zu klein ist. Durch weitere Zugabe von 3,3 Gew.-Teilen N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan als Kettenverlängerungsmittel wird eine an feuchter Luft rasch vernetzende Zweikomponenten-Mischung erhalten, aus der vernetzte, gegebenenfalls mikroporöse Folien, Filme und Beschichtungen ausgezeichneter Festigkeit mit hervorragendem Abriebverhalten hergestellt werden können.

- b) Man verfährt genau nach a) und setzt die NCO-Gruppen des Makrodiisocyanats statistisch nur mit 0,99 Gew.-Teilen, d.h. der halben Menge an N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan um. Man läßt die Lösung stehen. Hierbei addieren die restlichen NCO-Gruppen im Verlauf von 3 Tagen an tert.-Butanol. Man erhält eine stabilisierte Polyurethanpolyharnstofflösung, die in Gegenwart von Feuchtigkeit relativ langsam zu stark verzweigten Molekülen mit Kammstrukturen reagiert, wobei noch keine Vernetzung erfolgt. Durch Zugabe von weiteren 6 Gew.-Teilen N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan als Vernetzer wird das Verfahrens-

produkt rasch vernetzt, wobei zähe und dehnbare Filme und Beschichtungen erhalten werden. Bruchdehnung: 480 %.

Beispiel 9

Man verfährt genau wie in Beispiel 1 beschrieben, ersetzt jedoch 0,047 Mol des N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilans durch die folgenden Aminomethyl-trialkoxy- bzw. dialkoxy-Derivate:

- a) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH-CH}_2\text{-Si}(\text{-OC}_2\text{H}_5)_2$, 0,047 Mol
 CH_3
- b) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH-CH}_2\text{-Si-(O-CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{)}_3$, 0,047 Mol
- c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH-CH}_2\text{-Si(-OC}_2\text{H}_5)_3$, 0,047 Mol
- d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-Si(-OC}_2\text{H}_5)_3$, 0,047 Mol
- e) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-NH-CH}_2\text{-Si} \begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{O-tert.-Butyl} \end{array}$, 0,047 Mol

Man erhält hochreaktive, ca. 20 %ige Polyurethanpolyharnstofflösungen, die in Gegenwart von Feuchtigkeit quantitativ vernetzen und hervorragende Filmeigenschaften besitzen.

- a) 52 centi Poise/21° C
 b) 55 " " "
 c) 68 " " "
 d) 42 " " "
 e) 48 " " "

Beispiel 10

Dieses Beispiel zeigt, daß die Verfahrensprodukte verschiedenartigsten Aufbaus bei der Härtung durch Feuchtigkeit unter Siloxanverknüpfung miteinander reagieren. So können z. B. Polymere mit Polyesterpolyurethan-polyharnstoffblöcken an Polymere mit Polyäther-polyurethan-polyharnstoffblöcken an-kondensiert werden.

100 Gew.-Teile der in Beispiel 1 erhaltenen reaktiven Polyester-Polyurethan-polyharnstoff-Lösung werden mit 100 Gew.-Teilen der Lösung des in Beispiel 2 beschriebenen reaktiven Polyadditionsproduktes, d.h. einer Polyäther-polyurethan-polyharnstofflösung vermischt. Während übliche Polyäther- und Polyesterpolyurethane bzw. Polyharnstoffe sich entmischen, wird in diesem Versuch eine homogene Filmbildung erreicht. Die Filme sind hochglänzend, besitzen eine hohe Festigkeit, bei gleichzeitig hoher Weichheit. Vorgenannte Mischungen sind wertvolle Reaktivpartner für Matrixreaktionen zur Modifizierung von Polyurethanschaumstoffen gemäß Beispiel 6.

Beispiel 11

- a) Man verfährt genau wie in Beispiel 1 beschrieben und stellt zunächst ein Polyharnstoffgruppen enthaltendes α, ω -Makrodiisocyanat her. Das Polyaddukt mit endständigen NCO-Gruppen ist innerhalb von 4 Tagen im Lösergemisch aus tert.-Butanol/Toluol (1 : 1) in α, ω -Bis-tert.-butylurethane umgewandelt worden. % NCO = 0,00. Man rührt in die Lösung 12,9 Gew.-Teile N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan ein und verschließt die Probe gegen Luftfeuchtigkeit. Viskosität der ca. 20 %igen Lösung bei 21° C: 42 centi poise.

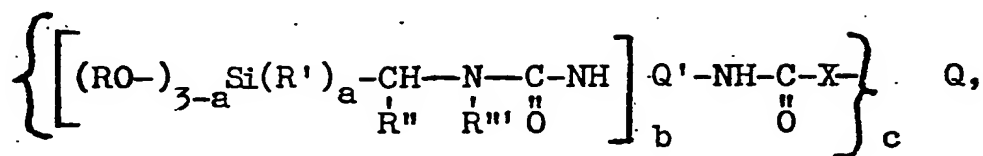
Bei der Lagerung der Proben werden innerhalb von 14 Tagen durch Abspalterreaktionen die tert.-Butylcarbamatgruppen in silylsubstituierte Harnstoffe mit Äthoxysilanendgruppen umgewandelt, so daß beim Vernetzungstest der Probe durch Luftfeuchtigkeit gemäß Beispiel 1 bereits 60 % des Polyadduktes vernetzen. Nach 3 Wochen Lagerung ist der vernetzungsfähige Anteil auf 90 % gestiegen.

- b) Man ersetzt in diesem Beispiel das Lösergemisch Toluol/tert.-Butanol 1 : 1 durch (Xylol/Isopropanol (70 : 30) und wandelt die Endgruppen des Makrodiisocyanates sofort nach der Herstellung des NCO-Prepolymeren in Imidazolylharnstoffendgruppen um, indem man mit 3,2 Gew.-Teilen Imidazol umsetzt; der quantitative Austausch der Imidazolylendgruppen mit N-Cyclohexyl-(aminomethyl)-triäthoxysilan ist bereits nach 6 Tagen bei 25° C beendet. Nach dieser Zeit ist das Polyadditionsprodukt durch Spuren von Feuchtigkeit vernetzbar.

Patentansprüche:

34

1. Silylsubstituierte Harnstoffderivate der Formel



worin

R ein C₁-C₁₈-Alkyl- oder C₄-C₁₄-Cycloalkylrest oder ein Phenylrest,R' ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter C₁-C₁₀-Alkyl-, C₄-C₁₀-Cycloalkyl- oder C₆-C₁₀-Arylrest,

R'' ein Wasserstoffatom oder ein Methyl- oder Phenylrest,

R''' ein Wasserstoffatom oder ein gegebenenfalls halogen- oder cyansubstituierter C₁-C₁₈-Alkyl-, C₄-C₁₄-Cycloalkyl- oder C₆-C₁₄-Arylrest,Q' ein (b + 1)-wertiger Alkylrest mit 4 bis 36 Kohlenstoffatomen, ein (b + 1)-wertiger C₄-C₁₄-Cycloalkyl-, C₇-C₄₆-Arylalkyl-, C₆-C₁₄-Aryl- oder C₇-C₄₆-Alkylarylrest,

Q ein c-wertiger, durch Entzug von c-Wasserstoffatomen abgeleiteter Rest einer Ester-, Amid-, Urethan-, Thioäther-, Acetal-, Harnstoff-, Hydrazodicarbonamid-, Hydrazid- und/oder Carbonatgruppen und gegebenenfalls zusätzlich Äthergruppen aufweisenden Verbindung vom Molekulargewicht 200 bis 150 000, vorzugsweise 4000 bis 80 000,

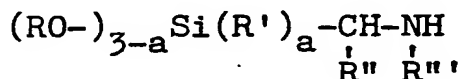
a = 0, 1, 2,

b = 1 bis 7, vorzugsweise 1 und 2,

c = 1 bis 8, bevorzugt 2 und 3.

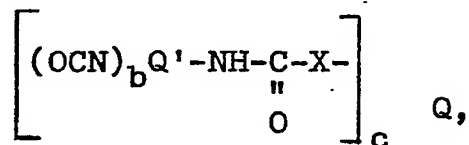
X = O, S, NH, N-Y (Y = C₁-C₈-Alkylreste)

2. Verfahren zur Herstellung von silylsubstituierten Harnstoffderivaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Aminoalkylsilanderivat der Formel



in der R, R', R'', R''', a die bereits genannte Bedeutung haben,

mit einer Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindung der Formel



in der Q, Q', X, b, c die bereits genannte Bedeutung haben,

gegebenenfalls in verkappter Form, bei einer Temperatur zwischen -20 und 150°C, vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels, umgesetzt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel vollständig oder teilweise aus sekundären oder tertiären Alkoholen oder halogenierten Kohlenwasserstoffen oder acylierten Amiden besteht.

4. Verfahren gemäß Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß als sekundärer Alkohol Isopropylalkohol, als tertiärer Alkohol tert. Butanol, als halogenierte Kohlenwasserstoffe Methylenchlorid, Chloroform, Trichlormonofluormethan, Perchloräthylen oder Trichloräthylen und als acylierte Amide Dimethylformamid, Methylformamid und Dimethylacetamid verwendet werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)